

10/525731
9903/83/GB 2003 / 003583
2

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

REC'D 15 SEP 2003

WIPO PCT

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 01 OCT. 2002

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

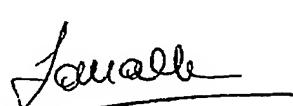
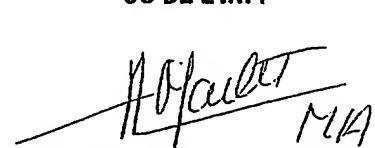
REMISSION DES PIÈCES DATE 30 AOUT 2002 LEU 13 INPI MARSEILLE N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> BPCL 9903 / BW 19		Réserve à l'INPI NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE BP Lavera S.N.C. Service Propriété Industrielle LPID / CRT Attn. : P.D. LASSALLE B.P. n° 6 13 117 LAVERA
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie		
2. NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <input type="checkbox"/> <i>Demande de brevet initiale</i> <input type="checkbox"/> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> <input type="checkbox"/>		N° <input type="text"/> Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° <input type="text"/> Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> <input type="checkbox"/> N° <input type="text"/>		Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>
3. TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE ET APPAREILLAGE POUR DEGAZER UN POLYMER.		
4. DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
5. DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF		BP Chemicals
Adresse	Rue	Britannic House, 1 Finsbury Circus
	Code postal et ville	EC2M7BA LONDRES
Pays Nationalité		GRANDE-BRETAGNE Anglaise
N° de téléphone (facultatif)		04 42 42 72 94
N° de télécopie (facultatif)		04 42 42 77 07
Adresse électronique (facultatif)		LassalD@BP.com

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES	Réserve à l'INPI
DATE	30 AOUT 2002
LEU	13 INPI MARSEILLE
N° D'ENREGISTREMENT	0210778
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W /260899

6 MANDATAIRE	
Nom LASSALLE	
Prénom Pierre-Dominique	
Cabinet ou Société BP Lavera S.N.C.	
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel 422 - 5 / PP 276	
Adresse	Rue Service Propriété Industrielle, LPID / CRT
	B.P. n° 6
Code postal et ville 13117 LAVERA	
N° de téléphone (facultatif) 04 42 42 72 94	
N° de télécopie (facultatif) 04 42 42 77 07	
Adresse électronique (facultatif) LassalD@BP.com	
7 INVENTEUR (S)	
Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE	
Établissement immédiat ou établissement différé <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes 1	
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)	
LASSALLE P.D. - Mandataire 	
VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
	

La présente invention concerne un procédé et un appareillage pour dégazer un polymère, notamment pour éliminer des composés volatils résiduels contenus dans 5 un polymère thermoplastique.

Dans un procédé de fabrication d'un polymère, la réaction de polymérisation devrait en théorie être complète et convertir la totalité du monomère en polymère. En réalité, on sait qu'une réaction de polymérisation n'est jamais complète, en particulier dans un procédé de polymérisation en solution ou en masse, en raison notamment de 10 l'augmentation de la viscosité du milieu de polymérisation au cours de la réaction. C'est ainsi qu'en pratique, le polymère obtenu contient généralement des composés volatils résiduels tels que le monomère n'ayant pas réagi, un ou plusieurs solvants ajoutés ou accumulés pendant dans la réaction, et des oligomères formés au cours de la réaction. Ces produits sont essentiellement des composés volatils en comparaison avec le 15 polymère qui n'est pas volatil. En outre, on sait que ces composés volatils résiduels ont des effets indésirables sur la qualité du polymère, comme par exemple les propriétés physiques et mécaniques et les caractéristiques toxicologiques du polymère, notamment dans les applications d'emballage alimentaire.

Il existe depuis longtemps un besoin de développer des procédés plus 20 performants et plus efficaces pour éliminer les composés volatils résiduels contenus dans les polymères, en raison notamment des réglementations toxicologiques toujours plus strictes. Ces procédés consistent généralement en une opération de dégazage du polymère, souvent appelée « dévolatilisation ». Le dégazage est généralement réalisé en soumettant le polymère chaud, en particulier sous forme d'une solution ou d'une masse 25 fondu, à une pression réduite, de préférence une pression inférieure à la pression atmosphérique (ou pression sous-atmosphérique), dans une ou plusieurs chambres de détente, encore appelées « dévolatiliseurs » (en anglais : « flash tanks » ou « devolatilizers »), disposées en série et sous des vides successivement plus poussés. En particulier, le polymère peut être extrudé dans une chambre de détente sous la forme 30 d'une masse fondu et divisée, par exemple sous la forme de « fils tombants » (en

anglais « falling strands »), afin de faciliter la séparation entre les composés volatils résiduels et le polymère qui est ainsi récupéré, débarrassé de ces composés. De tels procédés de dégazage sont décrits par exemple dans les brevets américains US 2,970,089, US 3,853,672, US 3,928,300, US 4,294,652, US 4,383,972, US 5,453,158, 5 US 5,540,813 et US 5,874,525.

On sait que des améliorations ont déjà été faites depuis longtemps dans de tels procédés de dégazage, notamment par addition d'un agent inerte et volatil au polymère. Cet agent est généralement connu sous le terme d'agent moussant ou gonflant, ou d'agent d'extraction (en anglais « foaming agent », « blowing agent » ou « stripping agent »), ou encore de fluide d'assistance ou d'aide à la dévolatilisation (en anglais « devolatilisation-assisting fluid » ou « devolatilisation aid »). Dans ces conditions, le dégazage du polymère consiste généralement à détendre le mélange résultant de cette addition, à chaud et sous une pression réduite, dans une chambre de détente telle que celles décrites précédemment. Il résulte de cette détente que l'agent moussant forme un grand nombre de bulles à l'intérieur du polymère fondu, et que l'extraction par diffusion des composés volatils résiduels contenus dans le polymère est facilitée par la surface considérablement accrue de la masse moussante résultante. Les agents moussants les plus utilisés sont ceux décrits dans les brevets américains US 3,668,161, US 3,773,740, US 4,195,169, US 4,537,954, US 5,350,813, US 5,380,822 et 10 US 6,410,683. Ce sont généralement des fluides liquides dans les conditions normales et facilement volatils dans les conditions de dégazage, comme par exemple l'eau, les alcools ou les cétones, ou une solution de dioxyde de carbone dans l'eau. Dans les brevets américains US 5,691,445 et US 5,861,474, on a proposé de remplacer ces agents moussants conventionnels par un fluide super critique qui serait normalement gazeux 15 dans les conditions d'injection, mais qui est maintenu en solution dans le polymère grâce à de hautes pressions appliquées pendant l'injection. Ainsi, on a par exemple proposé d'utiliser l'azote, le dioxyde de carbone et des alcanes notamment de C₄ à C₆.

Dans tous les cas, peu de détails ont été donnés sur la façon d'ajouter l'agent moussant au polymère, excepté le fait qu'il est généralement recommandé de réaliser 20 l'addition et de soumettre ensuite le mélange résultant à un mélangeur statique disposé

en aval de la chambre de détente. Généralement, on pense que le mélangeur statique a pour effet de disperser l'agent moussant à travers la masse de polymère. Cependant, peu de choses ont été décrites sur la façon dont l'agent moussant en réalité se mélange et se disperse dans la masse de polymère. En effet, la température relativement élevée et la 5 haute pression appliquées dans le procédé avant le dégazage, et le vide et la haute température appliqués au moment du dégazage dans la chambre de détente empêchent généralement de faire des observations directes sur le mélange et la dispersion de l'agent moussant dans le polymère, la division de l'agent moussant en particules liquides (ou gouttelettes) plus ou moins fines dans le polymère, et une pré-expansion du polymère 10 par exemple dans le mélangeur statique.

Le brevet américain US 6,124,426 propose d'injecter un agent moussant tel que de l'eau, un alcool ou une cétone à un polymère fondu, à l'aide d'une buse (en anglais « nozzle ») dirigée dans le sens opposé à l'écoulement du polymère, ce qui a pour effet d'améliorer les performances de malaxage d'un mélangeur statique disposé en 15 aval du point d'addition de l'agent moussant. Une buse d'injection est généralement définie comme étant une conduite comprenant un resserrement de façon à accélérer et à diriger un fluide dont la pression chute à la sortie de la buse. Dans le brevet américain, il est précisé qu'une buse orientée dans un sens contraire, c'est-à-dire dans le sens de l'écoulement du polymère, tend à concentrer l'agent moussant en un point du mélangeur 20 statique et qu'il en résulte un mélange non-uniforme, une réduction des performances du mélangeur et finalement un dégazage du polymère moins performant.

Le brevet américain US 6,419,386 propose un appareillage de mélange statique comprenant deux mélangeurs statiques laminaires, disposés en série, ayant une section transversale de taille croissante dans le sens d'écoulement d'un produit principal 25 de haute viscosité, destiné à être mélangé avec un additif de faible viscosité. L'appareillage comprend en outre un dispositif pour injecter l'additif dans le produit principal. Le dispositif comprend une plaque munie d'un orifice convergent à travers lequel passent le produit principal et l'additif et qui est disposé avant ou juste à l'entrée du premier des deux mélangeurs statiques. Il comprend aussi une conduite pour injecter 30 l'additif, munie à son extrémité d'une buse (en anglais « nozzle ») alignée avec l'orifice

et orientée dans le sens d'écoulement du produit principal. La buse comprend un canal central d'alimentation qui débouche dans l'axe de l'orifice de la plaque. Il est précisé que l'appareillage proposé convient pour mélanger un produit visqueux, tel qu'un polystyrène, avec un additif beaucoup moins visqueux, tel qu'une huile minérale ou une huile de paraffine, soluble dans le polystyrène. L'additif peut être, dans d'autres cas, un gaz tel que l'azote, le dioxyde de carbone ou de la vapeur d'eau. Cependant, il n'est pas précisé si l'appareillage et notamment le dispositif d'injection peuvent convenir pour ajouter et mélanger un agent moussant à un polymère lors d'une opération de dégazage.

On a toutefois essayé d'utiliser le dispositif d'injection décrit dans le brevet américain US 6,419,386, dans le but d'ajouter un agent moussant, tel que de l'eau, à un polymère fondu, fabriqué en continu dans un procédé de polymérisation en masse, tel qu'un polystyrène, à l'entrée d'un mélangeur statique disposé en amont d'une chambre de détente destinée à dégazer le polymère. On a alors observé des phénomènes de cognement (ou de « coups de bâlier », en anglais « hammering ») accompagnés de vibrations brutales dans le mélangeur, se répercutant jusque dans la chambre de détente. L'ampleur de ces phénomènes était telle que l'installation aurait pu être endommagée et sa sécurité mise en jeu. Ces phénomènes apparaissaient notamment lors de changements dans la fabrication du polystyrène, par exemple une baisse de la production horaire et/ou une diminution de la masse moléculaire moyenne du polymère. Après de nombreuses recherches, on a trouvé que ces phénomènes de cognement pouvaient être liés à des phénomènes de cavitation se produisant dans la masse du polymère fondu s'écoulant à travers le mélangeur statique. Ces phénomènes pouvaient être provoqués par l'eau injectée et mal dispersée dans le polymère. En particulier, une baisse de la pression en-dessous de la tension de vapeur de l'eau pouvait entraîner une vaporisation subite de l'eau et la formation de poches de vapeur d'eau de grande taille. Ces poches gazeuses étaient caractérisées par une instabilité du fait qu'ultérieurement les moindres variations de température et de pression pouvaient conduire à une re-condensation brutale de l'eau.

La présente invention a précisément pour but de corriger ces défauts et de permettre de réaliser un dégazage des polymères plus efficace, notamment lorsqu'on utilise des agents moussants conventionnels, en particulier des fluides liquides et

facilement volatils, et généralement insolubles dans ces polymères. L'un des avantages des agents moussants conventionnels vient du fait qu'ils sont injectés sous forme liquide et que les faibles quantités introduites sont plus faciles à contrôler.

La présente invention concerne d'abord un procédé pour éliminer des 5 composés volatils résiduels contenus dans un polymère thermoplastique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- (1) former le polymère sous la forme d'une masse fondu s'écoulant selon un courant principal,
- (2) former un agent moussant sous la forme d'un ou plusieurs courants liquides secondaires,
- 10 (3) ajouter le ou les courants liquides secondaires au courant principal par pulvérisation de façon à diviser chaque courant liquide secondaire en plusieurs courants fractionnaires et à former ainsi un pré-mélange du polymère fondu avec l'agent moussant,
- 15 (4) introduire le pré-mélange dans un mélangeur statique, puis dans une chambre de détente sous pression réduite de façon à séparer le polymère fondu des composés volatils résiduels et de l'agent moussant, et
- (5) soutirer hors de la chambre de détente le polymère fondu, ainsi débarrassé des 20 composés volatils résiduels et de l'agent moussant.

La Figure 1 représente schématiquement un appareillage de dégazage d'un polymère thermoplastique permettant de mettre en œuvre le procédé de l'invention.

Les Figures 2, 3 et 4 représentent schématiquement plusieurs variantes d'un dispositif de pulvérisation pouvant être installées dans l'appareillage représenté à la Figure 1.

25 La Figure 5 représente schématiquement un embout de pulvérisation pouvant être utilisé dans les dispositifs représentés aux Figures 2, 3 et 4.

Le polymère thermoplastique utilisé dans le procédé de l'invention peut être un homo- ou un copolymère thermoplastique, ou un mélange de deux ou plusieurs (co-)polymères thermoplastiques, notamment choisis parmi les polymères oléfiniques, 30 notamment les polyalpha-oléfines telles qu'un polyéthylène de basse densité (en anglais

« LDPE »), un polyéthylène de haute densité (en anglais « HDPE »), un polyéthylène de basse densité linéaire (en anglais « LLDPE »), un copolymère d'éthylène et d'au moins une alpha-oléfine par exemple de C₃ à C₈, un polypropylène, un polybutène, un polyisobutène, ou un mélange d'un polyéthylène avec une polyalpha-oléfine. Les (co-
5)polymères thermoplastiques peuvent aussi être choisis parmi les polymères vinyliques, notamment les polymère vinyle aromatique, tels qu'un polystyrène, un polyalpha-méthylstyrene, un polystyrène de haute résistance au choc (en anglais « HIPS ») en particulier modifié par greffage sur un caoutchouc naturel ou synthétique comme un polybutadiène ou un polyisoprène, un copolymère du styrène et de l'acrylonitrile (en
10 anglais « SAN »), un copolymère du styrène et l'anhydride maléique (en anglais « SMA »), un terpolymère d'acrylonitrile, du butadiène et du styrène (en anglais « ABS »), un copolymère du styrène et de l'acide acrylique, un copolymère du styrène et du méthacrylate de méthyle, un polychlorure de vinyle. Les (co-)polymères thermoplastiques peuvent également être choisis parmi les polycarbonates, les
15 polyamides, les polyesters, les polysiloxanes et les caoutchouc synthétiques tels qu'un polybutadiène, un polyisoprène, un caoutchouc d'éthylène et de propylène (en anglais « EPR »), un caoutchouc d'éthylène, de propylène et de diène (en anglais « EPDM »). On préfère choisir un (co-)polymère thermoplastique parmi les polymères oléfiniques et les polymères vinyle aromatique, tels que cités précédemment, et notamment parmi les
20 (co-)polymères du styrène tels que le polystyrène et le polystyrène à haute résistance au choc (en anglais « HIPS »). Dans la présente description, le terme « polymère » signifie aussi bien un homo- ou un co-polymère qu'un mélange de deux ou plusieurs (co-)polymères.

Dans le procédé de l'invention, les composés volatils résiduels contenus
25 dans les polymères peuvent être généralement un ou des monomères résiduels, un ou des solvants organiques ajoutés ou accumulés pendant la fabrication des polymères, notamment des hydrocarbures aliphatiques tels l'hexane, l'heptane, l'octane ou le décane, des hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le xylène, le cumène ou d'autres alkylbenzènes, des hydrocarbures halogénés, des
30 hydrocarbures aromatiques halogénés, des composés nitrile, des composés amine, et

également des oligomères produits pendant la fabrication des polymères. En particulier, les composés volatils résiduels que l'on retrouve à la fin de la fabrication des polymères du styrène, sont essentiellement le styrène résiduel, des impuretés hydrocarbonées accompagnant généralement le monomère, apparentées à des solvants inertes ayant un 5 bas point d'ébullition, telles que l'éthylbenzène, le cumène, le n-propylbenzène, le méthylcyclohexane et l'éthyltoluène, et des oligomères du styrène tels que les dimères et les trimères du styrène. Ces composés volatils résiduels se retrouvent dans les polymères à la fin de la polymérisation. Généralement, la teneur en monomère résiduel, par exemple en styrène résiduel, peut être de l'ordre de 0,5 à 25 %, de préférence de 1 à 10 10 % en poids par rapport au polymère.

Une étape préalable de dégazage du polymère peut être réalisée en soumettant la masse de polymère fondu à une pression réduite, de façon à éliminer une partie substantielle des composés volatils résiduels, avant de mettre en œuvre le procédé de l'invention. Le polymère résultant de cette étape préalable peut avoir une teneur en 15 monomère résiduel, par exemple en styrène résiduel, de l'ordre de 500 à 5000, de préférence de 1000 à 3000 parties en poids par million (ppm) par rapport au polymère.

Le procédé de l'invention comprend une étape dans laquelle on forme le polymère contenant les composés volatils résiduels, tels que décrits précédemment, sous la forme d'une masse fondu. Généralement, le polymère est chauffé à une température 20 supérieure à la température, T_g , de transition vitreuse du polymère (mesurée selon la méthode ASTM E 1356-98), et de préférence inférieure à la température de décomposition du polymère. On peut chauffer le polymère à une température suffisamment élevée et notamment supérieure à la température T_g du polymère, de façon à ce que la viscosité du polymère ne soit pas trop élevée, que le polymère puisse 25 s'écouler relativement facilement et que le dégazage soit facilité. Ainsi, on peut chauffer le polymère à une température supérieure à $(T_g + 30^\circ\text{C})$, de préférence supérieure à $(T_g + 50^\circ\text{C})$, notamment supérieure à $(T_g + 90^\circ\text{C})$. La masse de polymère fondu peut résulter de la mise en fusion du polymère par exemple dans une extrudeuse. Elle peut de préférence résulter directement de la fabrication du polymère, lorsque le polymère est 30 fabriqué notamment selon un procédé de polymérisation en solution ou, de préférence,

en masse. Ainsi, lorsqu'un polymère du styrène est fabriqué selon un procédé de polymérisation en masse, le polymère est généralement obtenu, après polymérisation, sous la forme d'une masse fondu, à une température allant de 130 à 200°C, de préférence de 150 à 190°C. Il est préférable ensuite de préchauffer la masse de polymère 5 fondu jusqu'à une température appropriée pour dégazer le polymère, par exemple une température allant de 180 à 300°C, de préférence de 200 à 280°C, notamment de 220 à 260°C. Le pré-chauffage peut être réalisé dans un échangeur de chaleur, par exemple de type mélangeur statique. En outre, il est préférable de soumettre la masse de polymère fondu à un pré-dégazage dans une chambre de détente, à une température pouvant aller 10 de 180 à 300°C, de préférence de 200 à 280°C, notamment de 220 à 260°C, et sous une pression réduite, par exemple une pression inférieure à la pression atmosphérique, de préférence une pression absolue allant de 5×10^2 à 5×10^4 Pa, notamment de 10^3 à 10^4 Pa. Le pré-dégazage a généralement pour but essentiel de séparer une partie 15 substantielle des composés volatils résiduels du polymère, avant le dégazage selon l'invention réalisé à l'aide d'un agent moussant, permettant ainsi de parfaire l'élimination des composés volatils résiduels jusqu'à obtenir un polymère avec des teneurs très faibles en ces composés.

La masse de polymère fondu est mise en œuvre dans le procédé de l'invention sous la forme d'un courant principal, de préférence en continu, à l'aide par 20 exemple d'une pompe à engrenage.

Le procédé de l'invention comprend par ailleurs une étape dans laquelle on forme un agent moussant sous la forme d'au moins un courant liquide secondaire. L'agent moussant peut être de préférence choisi parmi les fluides liquides dans les conditions normales et qui sont par ailleurs facilement volatils notamment dans les 25 conditions de dégazage, en particulier de détente sous pression réduite. En outre, l'agent moussant peut être insoluble (ou non-miscible) ou substantiellement insoluble dans le polymère fondu. L'agent moussant peut être choisi parmi l'eau, les alcools notamment de C₁ à C₁₀, de préférence de C₁ à C₅, les cétones notamment de C₃ à C₁₀, de préférence de C₃ à C₅, une solution aqueuse de dioxyde de carbone et des mélanges de deux ou 30 plusieurs de ces produits. On préfère choisir l'agent moussant parmi l'eau, le méthanol,

l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol, l'isobutanol, l'acétone, une solution aqueuse de 0,1 à 10 %, de préférence de 0,5 à 5 %, notamment de 0,5 à 1,5 % en poids de dioxyde de carbone (basée sur le poids total de la solution) et un mélange de deux ou plusieurs de ces produits. La quantité d'agent moussant ajoutée au polymère peut être de 5 0,1 à 8 %, de préférence de 0,2 à 5 %, notamment de 0,5 à 3 % en poids par rapport au polymère.

L'agent moussant est mis en œuvre dans le procédé de l'invention sous la forme d'un ou plusieurs courants liquides secondaires, de préférence en continu, à l'aide par exemple d'une ou plusieurs pompes.

10 Le procédé de l'invention comprend également une étape dans laquelle on ajoute, de préférence en continu, le ou les courants liquides secondaires au courant principal par pulvérisation de façon à diviser chaque courant liquide secondaire en plusieurs courants fractionnaires. Par pulvérisation du courant liquide secondaire, on entend généralement tout moyen permettant de diviser ou de fragmenter le courant 15 liquide secondaire en plusieurs courants fractionnaires, notamment en au moins deux, ou de préférence en au moins trois, ou notamment en au moins quatre courants fractionnaires, par exemple en un nombre de courants fractionnaires allant de 2 à 20, de préférence de 3 à 15, notamment de 4 à 12. Cette division ou fragmentation en plusieurs courants fractionnaires permet de réduire ou même de supprimer les phénomènes de 20 cognement cités précédemment, et simultanément d'améliorer très sensiblement l'efficacité du procédé de dégazage. L'une des améliorations observées dans le procédé peut être, par exemple, telle que l'on puisse diminuer la température de dégazage et/ou que l'on puisse réduire le vide (c'est-à-dire accroître la pression sous-atmosphérique) dans la chambre de détente, tout en continuant à éliminer une quantité constante de 25 composés volatils. Alternativement, on peut réduire substantiellement la teneur en composés volatils résiduels dans le polymère, notamment par rapport aux procédés antérieurement connus. Une autre amélioration observée peut être aussi telle que l'on puisse diminuer la quantité d'agent moussant engagée dans le dégazage, tout en continuant à éliminer une quantité constante de composés volatils résiduels. Une telle 30 diminution de la quantité d'agent moussant permet de faciliter les éventuelles opérations

ultérieures de séparation, de condensation et de récupération des composés volatils résiduels et en particulier du monomère résiduel. Le monomère résiduel ainsi récupéré peut être avantageusement retourné en polymérisation pour la fabrication du polymère. A titre d'exemple, on peut réaliser des réductions de coût très substantielles concernant 5 les moyens calorifiques, frigorifiques et/ou énergétiques employés lors de ces opérations de séparation, de condensation et de récupération.

La pulvérisation du courant liquide secondaire dans le courant principal est réalisée de telle sorte que le courant liquide secondaire est divisé en plusieurs courants fractionnaires ou plus particulièrement en plusieurs jets liquides qui peuvent ainsi 10 pénétrer dans le courant principal et qui peuvent ensuite plus facilement se réduire ou se subdiviser eux-mêmes en particules liquides ou gouttelettes de faible taille. La pulvérisation est, de préférence, mise en oeuvre de façon à orienter les courants fractionnaires selon une direction faisant avec le sens du courant principal un angle droit, aigu ou nul, de préférence un angle aigu ou nul, c'est-à-dire selon une direction 15 ayant une composante non-nulle dirigée dans le sens du courant principal. On peut en particulier choisir d'orienter l'un au moins des courants fractionnaires selon une direction équivalente au sens du courant principal ou substantiellement dans ce sens, pendant que l'un au moins des autres courants fractionnaires est orienté selon une direction faisant avec le sens dudit courant principal un angle supérieur à 20° et inférieur 20 ou égal à 90°, de préférence un angle supérieur à 20° et inférieur à 90°, par exemple un angle allant de 30° à 80°, notamment de 45° à 75°. Par direction substantiellement dans le sens du courant principal, on peut entendre une direction faisant avec le sens dudit courant un angle de + / - 20°, de préférence de + / - 10°.

Lorsque l'agent moussant est mis en œuvre sous la forme de deux ou 25 plusieurs courants liquides secondaires, ces derniers sont de préférence introduits simultanément par pulvérisation dans le courant principal et notamment selon l'une des formes préférées décrites précédemment.

Une telle pulvérisation permet de former un pré-mélange de la masse de polymère fondu avec l'agent moussant ainsi préalablement divisé ou fractionné. Ce pré-

mélange est notamment réalisé avant ou juste avant le moment où il est introduit dans un mélangeur statique.

La température et la pression du ou des courants liquides secondaires sont en particulier telles que l'agent moussant est sous forme liquide au moment de son addition au courant principal. En particulier, le ou les courants liquides secondaires peuvent être à une température égale ou de préférence inférieure à celle du courant principal, par exemple à une température allant de la température ambiante (par exemple 20°C) jusqu'à 200°C ou de préférence jusqu'à 150°C et sous une pression supérieure à celle du courant principal, par exemple supérieure de 0,2 à 3 MPa, de préférence de 0,3 à 2 MPa à celle du courant principal.

Au point d'addition du ou des courants liquides secondaires au courant principal, le courant principal peut être à une température identique ou sensiblement identique à celle de la masse de polymère fondu, en particulier à une température telle que décrite précédemment, notamment au moment du pré-chauffage. A ce point d'addition, le courant principal peut être sous une pression absolue choisie dans une gamme allant de 1 à 12 MPa, de préférence de 1,5 à 10 MPa, notamment de 2 à 8 MPa.

Selon une variante préférée, on peut avantageusement ajouter le ou les courants liquides secondaires au courant principal au moment où ce dernier est soumis à une constriction, ou plus particulièrement à une double opération comprenant, dans le sens d'écoulement du courant principal, successivement une phase de décompression, puis une phase de compression. La constriction peut être obtenue par un étranglement (ou un resserrement) du courant principal, réalisé par exemple à l'aide d'une plaque à orifice ou d'un dispositif à effet « venturi ». L'étranglement peut comporter, dans le sens du courant principal, successivement une section amont ou convergente, puis une section aval ou divergente, la partie la plus resserrée de l'étranglement étant située entre les sections convergente et divergente, c'est-à-dire entre les phases de décompression et de compression. On a trouvé que le pré-mélange est nettement amélioré, lorsque l'addition du ou des courants liquides secondaires est réalisée pendant la constriction du courant principal, et plus particulièrement pendant la phase de décompression ou la phase de compression, ou encore entre ces deux phases. Les meilleurs résultats ont été

obtenus lorsque l'addition est notamment réalisée entre les phases de décompression et de compression, ou de préférence pendant la phase de compression du courant principal. On a en effet observé qu'une telle addition a pour effet d'améliorer la pulvérisation, notamment la division de l'agent moussant en courants fractionnaires, et ensuite de 5 faciliter le dégazage du polymère.

La constriction peut être mise en œuvre d'une façon telle que pendant la phase de décompression, le courant principal est soumis à une chute de pression allant de 0,2 à 2 MPa, de préférence de 0,3 à 1,2 MPa, et qu'ensuite lors de la phase de compression, il est soumis à une augmentation de la pression, généralement d'une 10 amplitude plus faible que celle de la chute, en particulier allant de 0,1 à 1 MPa, de préférence de 0,1 à 0,5 MPa. La constriction du courant principal peut ainsi provoquer globalement une perte de charge allant de 0,1 à 1 MPa, de préférence de 0,2 à 0,7 MPa.

Lorsque la constriction du courant principal est réalisée par l'application respectivement d'une section convergente et d'une section divergente au passage du 15 courant, il est non seulement avantageux d'introduire le ou les courants liquides secondaires entre les phases de décompression et de compression, ou de préférence pendant la phase de compression du courant principal, mais aussi il est en outre particulièrement recommandé d'orienter l'un au moins des courants fractionnaires selon une direction parallèle ou sensiblement parallèle au plan de la section divergente. Par 20 direction sensiblement parallèle au plan de la section divergente, on peut entendre une direction faisant avec le plan de la section divergente un angle de + / - 20°, de préférence de + / - 10° ou même de + / - 5°. En outre, on peut recommander que simultanément l'un au moins des autres courants fractionnaires est orienté selon une direction équivalente au sens du courant principal ou substantiellement dans ce sens. Par 25 direction substantiellement dans le sens du courant principal, on peut entendre une direction faisant avec le sens dudit courant un angle de + / - 20°, de préférence de + / - 10°.

Par ailleurs, on a observé que la formation du pré-mélange dans les conditions selon l'invention tend ensuite à faciliter les opérations réalisées dans le

mélangeur statique et dans la chambre de détente, de sorte que le procédé de dégazage du polymère est globalement et notablement amélioré.

Précisément, le procédé de l'invention comprend ensuite l'introduction du pré-mélange dans un mélangeur statique, introduction réalisée de préférence en continu.

5 Le mélangeur statique peut être un mélangeur statique linéaire ou conventionnel, par exemple un mélangeur statique de type « SMX » vendu par Sulzer Chemtech ou Koch Glitsch, ou un autre mélangeur statique conventionnel vendu par Kenics, Toray ou Ross. On peut aussi utiliser un mélangeur statique tel que décrit dans les demandes de brevet japonais JP 62-191274 ou JP 57-15258, dans la demande de brevet britannique GB 10 2,010,739, ou dans le brevet français FR 2 223 073. On peut aussi utiliser un mélangeur statique tel que décrit dans le brevet américain US 6,419,386, particulièrement adapté à des mélanges de produits de viscosité très différente : il comprend notamment deux mélangeurs statiques en ligne ayant chacun une section transversale différente.

10 Cependant, le procédé de l'invention présente l'avantage de pouvoir mettre en oeuvre un mélangeur statique plus conventionnel, comme l'un de ceux préalablement cités.

15

Le mélangeur statique peut fonctionner dans des conditions telles que le taux de cisaillement est dans une gamme allant de 1 à 200 s^{-1} , notamment de 1 à 10 s^{-1} . La température du mélangeur statique peut être identique à celle de la chambre de détente. Elle peut être notamment choisie dans une gamme allant de 180 à 300°C, de 20 préférence de 200 à 280°C, notamment de 210° à 260°C, ou de 220 à 245°C. Grâce au procédé de l'invention, la température du mélangeur statique peut être avantageusement réduite, par exemple d'au moins 10 ou 15°C, par rapport à celle utilisée habituellement lors de cette étape, sans affecter pour autant l'homogénéisation du mélange et sans restreindre la dispersion de l'agent moussant dans le polymère. La pression à l'entrée du 25 mélangeur statique peut être choisie dans une gamme allant de 1 à 12 MPa, de préférence de 1,5 à 10 MPa, notamment de 2 à 8 MPa. La pression à la sortie du mélangeur statique peut être identique, ou sensiblement identique, à celle régnant dans la chambre de détente. Selon le procédé de l'invention, le mélangeur statique peut avoir essentiellement pour effet d'homogénéiser le pré-mélange et de continuer à disperser et 30 à diviser l'agent moussant en particules liquides ou gouttelettes de taille extrêmement

fine, de telle sorte que le mélange résultant est obtenu dans des conditions optimales pour être ensuite avantageusement expansé et dégazé. Le temps de séjour moyen du polymère fondu et de l'agent moussant dans le mélangeur statique peut aller de 0,5 à 20 minutes, de préférence de 0,5 à 10 minutes, notamment de 1 à 5 minutes. Il peut être 5 avantageusement réduit par rapport à ceux connus dans les procédés conventionnels de dégazage de polymère.

Le procédé de l'invention comprend ensuite l'introduction du mélange dans une chambre de détente, introduction réalisée de préférence en continu. La chambre de détente peut être l'une de celles décrites dans les procédés de dégazage de polymère. On peut utiliser en particulier une chambre de détente dans laquelle le mélange est extrudé 10 sous forme d'une masse divisée, par exemple sous forme de « fils tombants » (en anglais « falling strands »). La pression absolue appliquée dans la chambre de détente est de préférence choisie de telle sorte que le mélange puisse être expansé par vaporisation de l'agent moussant. On peut notamment appliquer une pression sous-atmosphérique 15 (c'est-à-dire une pression inférieure à la pression atmosphérique) qui peut être choisie dans une gamme allant de 10^2 à 10^4 Pa, de préférence de 10^2 à 5×10^3 Pa, notamment de 5×10^2 à 5×10^3 Pa. La pression sous-atmosphérique appliquée dans la chambre de 20 détente peut être avantageusement supérieure, par exemple d'un facteur multiplicatif égal au moins à 2, à celle utilisée habituellement lors de cette étape, sans affecter pour autant l'efficacité du dégazage. La température de la chambre de détente est de préférence choisie de telle sorte que le mélange puisse être expansé et le polymère 25 maintenu à l'état fondu, notamment sous une forme relativement fluide et sans être substantiellement dégradé ou décomposé. La température peut être choisie dans une gamme allant de 180 à 300°C, de préférence de 200 à 280°C, notamment de 210 à 260°C ou de 220 à 245°C. Grâce au procédé de l'invention, la température de la chambre de détente peut être avantageusement réduite, par exemple d'au moins 10 ou 20°C, par rapport à celle utilisée habituellement lors de cette étape, sans affecter pour autant l'efficacité du dégazage. Une telle diminution de la température est, en outre, particulièrement bénéfique puisqu'elle permet de réduire les effets d'une éventuelle

dépolymérisation thermique du polymère et de diminuer notamment la teneur en monomère résiduel dans le polymère.

La chambre de détente permet ainsi de séparer le polymère fondu des composés volatils résiduels et de l'agent moussant. En particulier, la teneur en monomère résiduel, par exemple en styrène résiduel, du polymère dégazé selon l'invention peut être égale ou inférieure à 250 ppm, et de préférence être dans une gamme allant de 50 à 250 ppm, notamment de 50 à 200 ppm.

Le polymère ainsi débarrassé实质iellement des composés volatils résiduels et de l'agent moussant est soutiré hors de la chambre de détente, de préférence en continu, grâce notamment à une pompe à engrenage.

La présente invention concerne également un appareillage permettant d'éliminer des composés volatils résiduels contenus dans un polymère thermoplastique, notamment par mise en œuvre du procédé décrit précédemment, appareillage caractérisé en ce qu'il comprend :

- une conduite d'alimentation en polymère fondu,
- une chambre d'addition dans laquelle débouche la conduite d'alimentation et à travers laquelle le polymère fondu s'écoule selon un courant principal,
- une ou plusieurs conduite(s) d'addition d'un agent moussant s'écoulant selon un ou des courant(s) liquide(s) secondaire(s), conduite(s) qui pénètre(nt) dans la chambre d'addition et qui possède(nt) à son (ou leur) extrémité un dispositif de pulvérisation permettant de diviser chaque courant liquide secondaire en plusieurs courants fractionnaires,
- un mélangeur statique comprenant une entrée reliée à la chambre d'addition et une sortie, et
- une chambre de détente permettant de séparer le polymère fondu des composés volatils résiduels et de l'agent moussant, chambre qui est reliée à la sortie du mélangeur statique et qui est munie d'une conduite de soutirage du polymère fondu ainsi séparé et d'une conduite d'évacuation des composés volatils résiduels et de l'agent moussant.

L'appareillage selon l'invention comprend une chambre d'addition dans laquelle débouche une conduite d'alimentation en polymère fondu contenant notamment les composés volatils résiduels à éliminer et à travers laquelle le polymère fondu s'écoule selon un courant principal. Dans la chambre d'addition pénètrent une ou 5 plusieurs conduites d'addition d'un agent moussant s'écoulant selon un ou des courant(s) liquide(s) secondaire(s). L'appareillage comprend également un mélangeur statique comportant une entrée reliée, en particulier directement ou indirectement, à la chambre d'addition et une sortie reliée, en particulier directement ou indirectement, à une chambre de détente. Le polymère thermoplastique et l'agent moussant peuvent être 10 notamment ceux décrits précédemment.

La chambre d'addition peut avoir toute forme. Elle peut notamment se présenter sous la forme d'une conduite ou d'un tuyau, en particulier d'une conduite faisant le prolongement de la conduite d'alimentation en polymère fondu, ou encore d'une chambre jointive (ou adjacente) avec l'entrée du mélangeur statique, et de 15 préférence disposée dans l'axe longitudinal du mélangeur statique. La chambre d'addition peut être notamment conçue pour résister aux pressions et aux températures relativement élevées, telles que décrites précédemment.

La ou les conduites d'addition pénètrent à l'intérieur de la chambre d'addition et possèdent à leur extrémité un dispositif de pulvérisation permettant de 20 diviser chaque courant liquide secondaire en plusieurs courants fractionnaires, de façon notamment à former dans la chambre d'addition un pré-mélange du polymère fondu avec l'agent moussant ainsi pré-divisé ou pré-fractionné. La division du courant liquide secondaire en plusieurs courants fractionnaires a été décrite précédemment en détails. Le dispositif de pulvérisation peut être tout système capable de produire une division mécanique d'une masse liquide. En particulier, il peut être choisi parmi les 25 pulvérisateurs, les atomiseurs, les vaporiseurs et les nébuliseurs. Il peut être notamment constitué par un embout fermé, placé à l'extrémité de la conduite d'addition et percé de plusieurs orifices en un nombre équivalent au nombre de courants fractionnaires à former, en particulier égal au moins à 2, de préférence au moins à 3 ou 4 30 par embout, par exemple un nombre allant de 2 à 20, de préférence de 3 à 15,

notamment de 4 à 12 par embout. L'embout peut avoir toute forme et en particulier se présenter sous la forme d'une enveloppe fermée et percée d'orifices, possédant une base ouverte, notamment jointive avec l'extrémité de la conduite d'addition. L'embout peut en particulier avoir la forme d'une enveloppe cylindrique, notamment une enveloppe 5 cylindrique de révolution, telle qu'un bouchon creux, dont l'une des deux bases est fermée et l'autre base est ouverte et jointive notamment avec l'extrémité de la conduite d'addition, l'enveloppe et la base fermée étant percées d'orifices. L'embout (ou en particulier son enveloppe) peut avoir une paroi de telle sorte que chaque orifice percé consiste en un canal, de préférence rectiligne, traversant la paroi de part en part.

10 L'orifice ou la section transversale du canal est généralement circulaire et peut avoir un diamètre allant de 0,1 à 10 mm, de préférence de 0,5 à 5 mm, par exemple de 1 à 3 mm. L'embout possède notamment des orifices (ou en particulier des canaux traversant la paroi de l'embout) orientés de telle sorte que les courants fractionnaires résultants sont dirigés selon une direction faisant avec le sens du courant principal s'écoulant à travers 15 la chambre d'addition un angle droit, aigu ou nul, de préférence un angle aigu ou nul, c'est-à-dire selon une direction ayant une composante non-nulle dirigée dans le sens dudit courant. On peut en particulier choisir un embout dont l'un au moins des orifices (ou des canaux) est dirigé de telle sorte que le courant fractionnaire résultant est orienté selon une direction équivalente au sens du courant principal s'écoulant à travers la 20 chambre d'addition ou substantiellement dans ce sens, alors que l'un au moins des autres orifices (ou des autres canaux) est dirigé de telle sorte que le courant fractionnaire résultant est orienté selon une direction faisant avec le sens dudit courant principal un angle supérieur à 20° et inférieur ou égal à 90°, de préférence un angle supérieur à 20° et inférieur à 90°, par exemple un angle allant de 30 à 80°, notamment de 45 à 75°. Par 25 direction substantiellement dans le sens du courant principal, on peut entendre une direction faisant avec le sens dudit courant un angle de + / - 20°, de préférence de + / - 10°. Les orifices ou les canaux orientés selon une direction équivalente au sens du courant principal ou substantiellement dans ce sens peuvent avoir un diamètre identique ou différent de celui des orifices ou des canaux orientés différemment : ils peuvent avoir

de préférence un diamètre supérieur, par exemple supérieur de 1,2 à 4 fois, de préférence de 1,5 à 3 fois à celui des orifices ou des canaux orientés différemment.

Selon une variante préférée, le dispositif de pulvérisation est disposé dans la chambre d'addition qui peut comprendre une zone d'étranglement (ou de resserrement) 5 de sorte que le courant principal subit notamment une constriction, telle que décrite précédemment. La zone d'étranglement peut comprendre, dans le sens d'écoulement du courant principal, successivement une section amont ou convergente et une section aval ou divergente, la partie la plus resserrée de la zone étant située entre les deux sections. Le dispositif de pulvérisation peut être disposé en tout point de la zone d'étranglement, 10 par exemple dans la section amont ou convergente, ou dans la section aval ou divergente, ou encore dans la partie la plus resserrée de la zone, c'est-à-dire située entre les deux sections. On a remarqué que les meilleurs résultats sont obtenus, lorsque le dispositif de pulvérisation est situé dans la partie la plus resserrée de la zone d'étranglement, ou de préférence dans la section aval ou divergente de la zone. Le plan 15 de la section divergente peut faire avec le sens du courant principal s'écoulant à travers la chambre d'addition un angle (A) aigu ou droit, plus précisément un angle supérieur à 20° et inférieur ou égal à 90°, de préférence un angle supérieur à 20° et inférieur à 90°, par exemple allant de 30° à 80°, notamment de 45° à 75°, alors que le plan de la section convergente peut faire avec le sens dudit courant principal un angle (B) obtus ou droit, 20 plus précisément un angle supérieur ou égal à 90° et inférieur à 160°, de préférence un angle supérieur à 90° et inférieur à 160°, par exemple allant de 100° à 150°, notamment de 105° à 135°. Les angles (A) et (B) sont en particulier représentés à la Figure 3. La zone d'étranglement peut, par exemple, consister en une plaque à orifice ou un dispositif 25 à effet « venturi ». La partie la plus resserrée de la zone d'étranglement peut correspondre à une réduction importante de l'aire de la section transversale de passage du courant principal dans la chambre d'addition: la réduction de l'aire peut être d'un facteur égal à au moins 2 fois, de préférence à au moins 5 fois, notamment à au moins 10 fois, par exemple d'un facteur allant de 2 à 150 fois, de préférence de 5 à 120 fois, notamment de 10 à 80 fois.

Lorsque le dispositif de pulvérisation est situé dans la partie la plus resserrée de la zone d'étranglement ou de préférence dans la section aval ou divergente de cette zone, on peut choisir un embout de pulvérisation dont l'un au moins des orifices (ou des canaux traversant la paroi de l'embout) est dirigé de telle sorte que le courant

5 fractionnaire résultant est orienté selon une direction parallèle ou sensiblement parallèle au plan de la section aval ou divergente. Par direction sensiblement parallèle au plan de la section aval ou divergente, on peut entendre une direction faisant avec le plan de ladite section un angle de + / - 10°, de préférence de + / - 5°. En outre, l'un au moins des autres orifices (ou des autres canaux) peut être dirigé de telle sorte que le courant

10 fractionnaire résultant est orienté selon une direction équivalente au sens du courant principal s'écoulant à travers la chambre d'addition ou substantiellement dans ce sens. Par direction substantiellement dans le sens du courant principal, on peut entendre une direction faisant avec le sens dudit courant un angle de + / - 20°, de préférence de + / - 10°.

15 L'appareillage selon l'invention comprend par ailleurs un mélangeur statique possédant une entrée et une sortie et notamment un axe longitudinal. La chambre d'addition est reliée directement ou indirectement au mélangeur statique. Elle est de préférence jointive (ou adjacente) avec l'entrée du mélangeur statique, et disposée notamment dans l'axe longitudinal du mélangeur statique. Le mélangeur statique peut

20 être un mélangeur statique linéaire, et être choisi parmi les mélangeurs statiques conventionnels tels que décrits précédemment, comprenant notamment des éléments de malaxage statiques, éventuellement chauffants ou réfrigérants.

25 L'appareillage selon l'invention comprend également une chambre de détente reliée à la sortie du mélangeur statique. La chambre de détente peut être choisie parmi les chambres de détente utilisées dans les procédés de dégazage des polymères, telles que citées précédemment. Elle est généralement munie d'un dispositif d'extrusion permettant de diviser le mélange sortant du mélangeur statique, par exemple sous la forme de « fils tombants ». La chambre de détente a pour rôle de séparer le polymère des composés volatils résiduels et de l'agent moussant. Elle est munie d'une conduite

30 d'évacuation des composés volatils résiduels et de l'agent moussant. La conduite

d'évacuation peut quitter la partie supérieure de la chambre de détente et être reliée notamment à une pompe à vide. La chambre de détente est également munie d'une conduite de soutirage du polymère fondu ainsi débarrassé des composés volatils résiduels et de l'agent moussant. La conduite de soutirage peut être munie d'une pompe à engrenage.

La présente invention concerne également l'utilisation de l'appareillage décrit précédemment dans un procédé de dégazage d'un polymère thermoplastique. Le procédé peut comprendre les étapes décrites précédemment.

La Figure 1 représente schématiquement un appareillage de dégazage d'un polymère thermoplastique permettant de mettre en œuvre le procédé de l'invention. L'appareillage comprend une conduite (1) d'alimentation en polymère fondu, munie d'une pompe à engrenage (2). La conduite (1) débouche dans une chambre d'addition (3) à travers laquelle le polymère fondu s'écoule selon un courant principal. Une conduite (4) d'addition en un agent moussant s'écoule selon un courant liquide secondaire pénètre dans la chambre (3) et possède à son extrémité un dispositif de pulvérisation (5) permettant de diviser le courant liquide secondaire en plusieurs (selon la Figure 1, en trois) courants fractionnaires (6) et (6'). L'appareillage comprend un mélangeur statique (7) possédant une entrée (8) et une sortie (9). L'entrée (8) est reliée à la chambre d'addition (3) par l'intermédiaire d'une conduite (10). La sortie (9) est reliée à une chambre de détente (11) par l'intermédiaire d'une conduite (12) qui pénètre dans la partie supérieure (13) de la chambre de détente et qui comporte à son extrémité un moyen (14) de division et d'extrusion du mélange du polymère fondu avec l'agent moussant. La partie supérieure (13) de la chambre de détente est munie d'une conduite (15) d'évacuation des composés volatils résiduels et de l'agent moussant. La conduite (15) est reliée à une pompe à vide ((16)). La partie inférieure (17) de la chambre de détente (11) est munie d'une conduite (18) de soutirage du polymère fondu, débarrassé des composés volatils résiduels et de l'agent moussant. La conduite (18) est munie d'une pompe à engrenage (19).

La Figure 2 représente schématiquement une première variante d'un dispositif de pulvérisation qui peut être utilisée dans l'appareillage représenté à la Figure

1. Les éléments de la Figure 2 identiques à ceux représentés à la Figure 1 sont repérés avec les mêmes références numériques. Une conduite (1) d'alimentation en polymère fondu débouche dans une chambre d'addition (3) à travers laquelle le polymère fondu s'écoule selon un courant principal (20). La chambre d'addition (3) a la forme d'une
5 conduite dont la section transversale est identique à celle de la conduite (1) d'alimentation et qui est disposée dans le prolongement de cette dernière. Une conduite (4) d'addition en un agent moussant s'écoulant selon un courant liquide secondaire (21) comporte à son extrémité un dispositif de pulvérisation (5) permettant de diviser le courant liquide secondaire (21) en plusieurs (selon la Figure 2, en trois) courants
10 fractionnaires (6) et (6'). Le courant fractionnaire (6') est orienté selon une direction équivalente au sens du courant principal (20), alors que les deux autres courants fractionnaires (6) sont orientés selon une direction faisant avec le sens dudit courant principal un angle de 60°. La chambre d'addition (3) est directement reliée à l'entrée (8) d'un mélangeur statique (7), tel que représenté à la Figure 1.

15 La Figure 3 représente schématiquement une deuxième variante d'un dispositif de pulvérisation qui peut être utilisée dans l'appareillage représenté à la Figure 1.

1. Les éléments de la Figure 3 identiques à ceux représentés aux Figures 1 ou 2 sont repérés avec les mêmes références numériques. Une conduite (1) d'alimentation en polymère fondu débouche dans une chambre d'addition (3) à travers laquelle le polymère fondu s'écoule selon un courant principal (20). Une conduite (4) d'addition d'un agent moussant s'écoulant selon un courant liquide secondaire (21) pénètre dans la chambre d'addition (3). La conduite (4) possède à son extrémité un dispositif de pulvérisation (5) permettant de diviser le courant liquide secondaire (21) en plusieurs (selon la Figure 3, en trois) courants fractionnaires (6) et (6'). La chambre d'addition (3)
20 possède un étranglement (22) comprenant une section amont ou convergente (23) et une section aval ou divergente (24). Le plan de la section amont ou convergente et celui de la section aval ou divergente font avec le sens du courant principal (20) respectivement un angle (B) de 120° et un angle (A) de 60°. Le dispositif de pulvérisation (5) est situé dans la section aval ou divergente (24) de l'étranglement. Il résulte du dispositif de
25 pulvérisation (5) que le courant fractionnaire (6') est orienté selon une direction
30

équivalente (ou parallèle) au sens du courant principal (20), alors que les deux autres courants fractionnaires (6) sont orientés selon une direction parallèle au plan de la section aval ou divergente (24) de l'étranglement, c'est-à-dire selon une direction faisant avec le sens dudit courant principal un angle de 60°. La chambre d'addition (3) 5 débouche directement dans l'entrée (8) d'un mélangeur statique (7) tel que représenté à la Figure 1. La chambre d'addition (3) a une section transversale identique à celle du mélangeur statique (7).

La Figure 4 représente schématiquement une troisième variante d'un dispositif de pulvérisation qui peut être utilisée dans l'appareillage représenté à la Figure 10. Les éléments de la Figure 4 identiques à ceux représentés aux Figures 1, 2 ou 3 sont repérés avec les mêmes références numériques. Le dispositif de la Figure 4 est identique à celui représenté à la Figure 3, excepté le fait qu'il comprend deux conduites (4) 15 d'addition d'un agent moussant au lieu d'une conduite. Ainsi, l'agent moussant s'écoule selon deux courants liquides secondaires (21). Chaque conduite (4) possède à son extrémité un dispositif de pulvérisation (5) permettant de diviser chaque courant liquide secondaire (21) en plusieurs (selon la Figure 4, en trois) courants fractionnaires (6) et (6'). La chambre d'addition (3) possède un étranglement (22) comprenant une section amont ou convergente (23) et une section aval ou divergente (24). Le plan de la section amont ou convergente (23) et celui de la section aval ou divergente (24) font avec le 20 sens du courant principal (20) respectivement un angle (B) de 120° et un angle (A) de 60° (angles non-représentés dans la Figure 4). Les dispositifs de pulvérisation (5) sont situés dans la section aval ou divergente (24) de l'étranglement. Il résulte de chacun des dispositif de pulvérisation que le courant fractionnaire (6') est orienté selon une direction équivalente (ou parallèle) au sens du courant principal (20), alors que les deux 25 autres courants fractionnaires (6) sont orientés selon une direction parallèle au plan de la section aval ou divergente (24) de l'étranglement, c'est-à-dire selon une direction faisant avec le sens dudit courant principal un angle de 60°. La chambre d'addition (3) débouche directement dans l'entrée (8) du mélangeur statique (7) tel que représenté à la Figure 1. La chambre d'addition (3) a une section transversale identique à celle du mélangeur 30 statique (7).

La Figure 5 représente schématiquement un embout de pulvérisation qui peut être utilisé dans l'un des dispositifs représentés aux Figures 2, 3 ou 4. Les éléments de la Figure 5 identiques à ceux représentés aux Figures 2, 3 ou 4 sont repérés avec les mêmes références numériques. Une conduite (4) d'addition d'un agent moussant 5 s'écoulant selon un courant liquide secondaire (21) pénètre dans une chambre d'addition (3) (non-représentée à la Figure 5) à travers laquelle s'écoule un polymère fondu selon un courant principal (20). La conduite (4) est munie à son extrémité d'un dispositif de pulvérisation (5) formant un embout ayant la forme d'un bouchon creux cylindrique ayant une base fermée et l'autre ouverte et jointive avec l'extrémité de la conduite (4). 10 L'embout est plus particulièrement constitué par une enveloppe cylindrique (25) ayant un axe de révolution (26) parallèle au courant principal (20), une base ouverte (27) et jointive avec l'extrémité de la conduite (4) et une base fermée (28). L'enveloppe cylindrique (25) et la base fermée (28) sont percées respectivement par deux canaux cylindriques (29) et par un canal cylindrique (30) de telle sorte que le courant liquide secondaire (21) est divisé en plusieurs (selon la Figure 5, en trois) courants 15 fractionnaires (6) et (6'). Les canaux cylindriques (29) sont orientés de telle sorte que leur axe (se confondant avec la direction des courants fractionnaires (6)) fait avec le sens du courant principal (20) un angle de 60°. Le canal cylindrique (30) est orienté de telle sorte que son axe (se confondant avec la direction du courant fractionnaire (6')) est 20 identique (ou parallèle) au sens du courant principal (20).

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

Exemple 1

25

On réalise en continu le dégazage d'un polystyrène de haute résistance au choc (en anglais appelé « HIPS ») ci-après désigné « le polymère ». Le polymère est modifié par greffage d'un polystyrène sur un polybutadiène et préparé par un procédé continu de polymérisation en masse. Le polymère contient 94,5 % en poids de

polystyrène et 5,5 % en poids de polybutadiène. Il a une masse moléculaire moyenne en poids de 210 000 daltons et une teneur en styrène résiduel de 1 700 ppm.

Le dégazage est réalisé en continu dans un appareillage tel que représenté à la Figure 1. Le polymère est mis en œuvre sous la forme d'une masse fondu s'écoulant en continu selon un courant principal avec un débit de 7 000 kg/h, à une température de 238°C et sous une pression absolue de 2,5 MPa, dans une conduite d'alimentation (1) munie d'une pompe à engrenage (2). La masse de polymère fondu alimente une chambre d'addition (3) à travers laquelle la masse de polymère fondu s'écoule selon un courant principal (20). Dans la chambre d'addition (3), pénètrent deux conduites (4) d'addition d'eau, telles que représentées à la Figure 4, conduites dans lesquelles s'écoule de l'eau chauffée à 150°C et sous une pression absolue de 3,5 MPa, selon deux courants liquides secondaires (21). Chaque conduite (4) est munie à son extrémité d'un dispositif de pulvérisation (5) identique à celui représenté à la Figure 5, à l'exception du fait que le nombre de canaux cylindriques (29) est égal à 4 au lieu de 2. Ainsi, l'embout (5) formant le dispositif de pulvérisation est percé par quatre canaux cylindriques (29) de 1 mm de diamètre et par un canal cylindrique (30) de 2 mm de diamètre, ayant des directions et formant des angles tels que représentés à la Figure 5. Il en résulte que chaque courant liquide secondaire (21) est divisé en cinq courants fractionnaires (6) et (6'). La perte de charge totale créée par le dispositif de pulvérisation est de 0,5 MPa.

L'eau pénètre en continu par les deux conduites (4) et les dispositifs de pulvérisation (5) dans la chambre d'addition (3), en une quantité totale équivalente à 1,5 % en poids par rapport au polymère. La chambre d'addition (3) possède une zone d'étranglement (22), telle que représentée à la Figure 4, comportant une section convergente (23) et une section divergente (24) faisant avec le sens du courant principal (20) respectivement un angle (B) de 120° et un angle (A) de 60°.

Le pré-mélange résultant de l'addition d'eau dans la masse de polymère fondu ensuite pénètre en continu directement dans l'entrée (8) d'un mélangeur statique (7) de type « SMX »® vendu par Koch Glitsch (Suisse), à une température de 235°C et sous une pression absolue de 2,5 MPa. Le temps de séjour moyen du mélange du polymère avec l'eau dans le mélangeur statique (7) est de 3 minutes. A la sortie (9) du

mélangeur statique (7), on obtient un mélange du polymère fondu avec l'eau à une température de 230°C et sous une pression absolue de $3,5 \times 10^3$ Pa.

Le mélange est ensuite introduit en continu dans une chambre de détente (11) par l'intermédiaire d'une conduite (12) pénétrant dans ladite chambre et 5 comprenant à son extrémité un moyen d'extrusion et de division (14) disposé dans la partie supérieure (13) de la chambre de détente (11). La chambre de détente (11) est chauffée à une température de 225°C, sous une pression absolue de $3,5 \times 10^3$ Pa. Les composés volatils résiduels, tels que le styrène résiduel, et l'eau sont séparés du polymère fondu et sont soutirés en continu de la chambre de détente (11) par une 10 conduite (15) d'évacuation reliée à une pompe à vide (16). Le polymère fondu ainsi débarrassé des composés volatils résiduels et de l'eau est soutiré en continu à 235°C de la chambre de détente (11) par une conduite (18) de soutirage munie d'une pompe à engrenage (19). La teneur en styrène résiduel du polymère ainsi soutiré est de 150 ppm.

15

Exemple 2 (comparatif)

On opère exactement comme à l'Exemple 1, excepté le fait que l'eau est 20 introduite dans la chambre d'addition (3) par les conduites (4) d'addition qui ne comportent pas à leur extrémité le dispositif de pulvérisation (5).

Dans ces conditions, on observe des phénomènes de cognement, en particulier des « coups de bâlier » (en anglais « hammering »), à travers tout le mélangeur statique (7) et jusque dans la chambre de détente (11). Par ailleurs, le 25 polymère soutiré par la conduite (18) de soutirage a une teneur en styrène résiduel de 250 ppm. Ces phénomènes de cognement mettent en danger l'installation de dégazage, de telle sorte qu'on est obligé d'arrêter le procédé de dégazage rapidement pour des raisons de sécurité.

30

BPCL 9903 / BW 19 (1)

REVENDICATIONS

10

1. Procédé pour éliminer des composés volatils résiduels contenus dans un polymère thermoplastique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

(1) former le polymère sous la forme d'une masse fondu s'écoulant selon un courant principal,

(2) former un agent moussant sous la forme d'un ou plusieurs courants liquides secondaires,

(3) ajouter le ou les courants liquides secondaires au courant principal par pulvérisation de façon à diviser chaque courant liquide secondaire en plusieurs courants fractionnaires et à former un pré-mélange du polymère fondu avec l'agent moussant,

(4) introduire le pré-mélange dans un mélangeur statique, puis dans une chambre de détente sous pression réduite de façon à séparer le polymère fondu des composés volatils résiduels et de l'agent moussant, et

(5) soutirer hors de la chambre de détente le polymère fondu, ainsi débarrassé des composés volatils résiduels et de l'agent moussant.

20

25

30

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère thermoplastique est choisi parmi les polymères oléfiniques et les polymères vinyle aromatique, de préférence parmi les (co-)polymère du styrène.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'agent moussant est choisi parmi l'eau, les alcools notamment de C₁ à C₁₀, les cétones notamment de C₃ à C₁₀, une solution aqueuse de dioxyde de carbone et des mélanges de deux ou 5 plusieurs de ces produits.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que chaque courant liquide secondaire est divisé par pulvérisation en au moins deux, de 10 préférence en au moins trois, notamment en au moins quatre courants fractionnaires.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les courants fractionnaires sont orientés selon une direction faisant avec le sens du courant principal un angle droit, aigu ou nul, de préférence un angle aigu ou nul. 15

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'un au moins des courants fractionnaires est orienté selon une direction équivalente au sens du courant principal ou实质iellement dans ce sens, pendant que l'un au moins des autres courants fractionnaires est orienté selon une direction faisant avec le 20 sens dudit courant principal un angle supérieur à 20° et inférieur ou égal à 90°, de préférence un angle supérieur à 20° et inférieur à 90°, notamment allant de 30° à 80°.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le ou 25 les courants liquides secondaires sont ajoutés au courant principal au moment où ce dernier est soumis à une constriction qui notamment comprend, dans le sens d'écoulement du courant principal, successivement une phase de décompression, puis une phase de compression.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le ou les courants liquides secondaires sont ajoutés au courant principal entre les phases de décompression et de compression, ou de préférence pendant la phase de compression.

5 9. Appareillage permettant d'éliminer des composés volatils résiduels contenus dans un polymère thermoplastique, caractérisé en ce qu'il comprend:

- une conduite d'alimentation en polymère fondu,
- une chambre d'addition dans laquelle débouche la conduite d'alimentation et à travers laquelle le polymère fondu s'écoule selon un courant principal,
- 10 - une ou plusieurs conduite(s) d'addition d'un agent moussant s'écoulant selon un ou des courant(s) liquide(s) secondaire(s), conduite(s) qui pénètre(nt) dans la chambre d'addition et qui possèdent à son (ou leur) extrémité un dispositif de pulvérisation permettant de diviser chaque courant liquide secondaire en plusieurs courants fractionnaires,
- 15 - un mélangeur statique comprenant une entrée reliée à la chambre d'addition et une sortie, et
- une chambre de détente permettant de séparer le polymère fondu des composés volatils résiduels et de l'agent moussant, chambre qui est reliée à la sortie du mélangeur statique et qui est munie d'une conduite de soutirage du polymère fondu ainsi séparé et d'une conduite d'évacuation des composés volatils résiduels et de l'agent moussant.

20

10. Appareillage selon la revendication 9, caractérisé en ce que le dispositif de pulvérisation est constitué d'un embout fermé, placé à l'extrémité de la conduite d'addition et percé de plusieurs orifices en un nombre équivalent au nombre de courants fractionnaires à former.

25

11. Appareillage selon la revendication 10, caractérisé en ce que le nombre d'orifices par embout est au moins égal à 2, de préférence au moins égal à 3, notamment au moins égal à 4.

30

12. Appareillage selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que les orifices sont orientés de telle sorte que les courants fractionnaires résultants sont dirigés selon une direction faisant avec le sens du courant principal s'écoulant à travers la chambre d'addition un angle droit, aigu ou nul, de préférence un angle aigu ou nul.

5

13. Appareillage selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que l'un au moins des orifices est dirigé de telle sorte que le courant fractionnaire résultant est orienté selon une direction équivalente au sens du courant principal s'écoulant à travers la chambre d'addition ou实质iellement dans ce sens, alors que l'un au moins des autres orifices est dirigé de telle sorte que le courant fractionnaire résultant est orienté selon une direction faisant avec le sens dudit courant principal un angle supérieur à 20° et inférieur ou égal à 90° , de préférence un angle supérieur à 20° et inférieur à 90° , notamment allant de 30° à 80° .

10

15

14. Appareillage selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que la chambre d'addition comprend une zone d'étranglement comportant notamment, dans le sens d'écoulement du courant principal, successivement une section amont ou convergente et une section aval ou divergente, la partie la plus resserrée de la zone étant située entre les deux sections.

20

15. Appareillage selon la revendication 14, caractérisé en ce que le dispositif d'étranglement est disposé dans la partie la plus resserrée de la zone d'étranglement ou de préférence dans la section aval ou divergente de ladite zone.

25

16. Appareillage selon l'une quelconque des revendications 9 à 15, caractérisé en ce que la chambre d'addition est jointive avec l'entrée du mélangeur statique.

FIG. 1

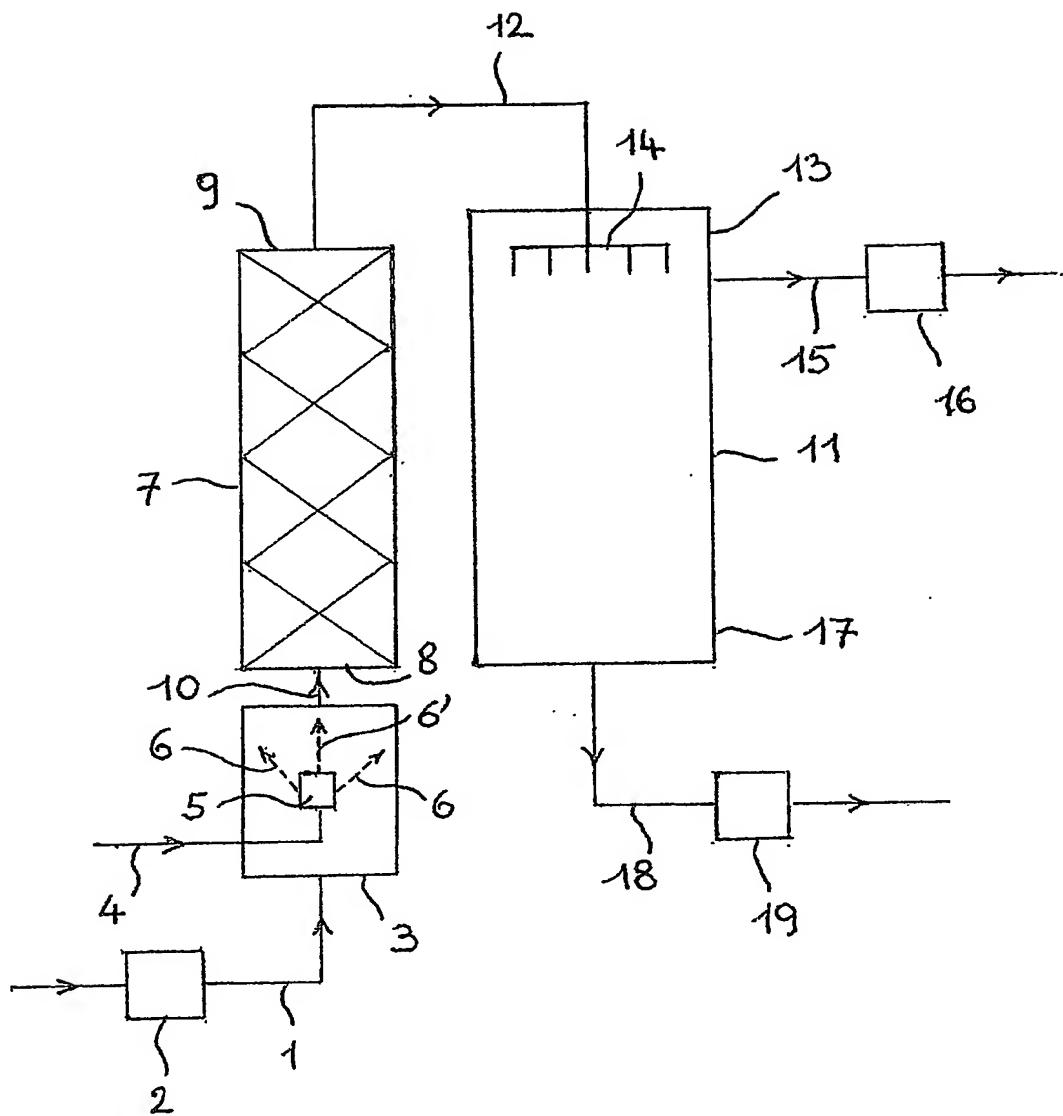


FIG. 2

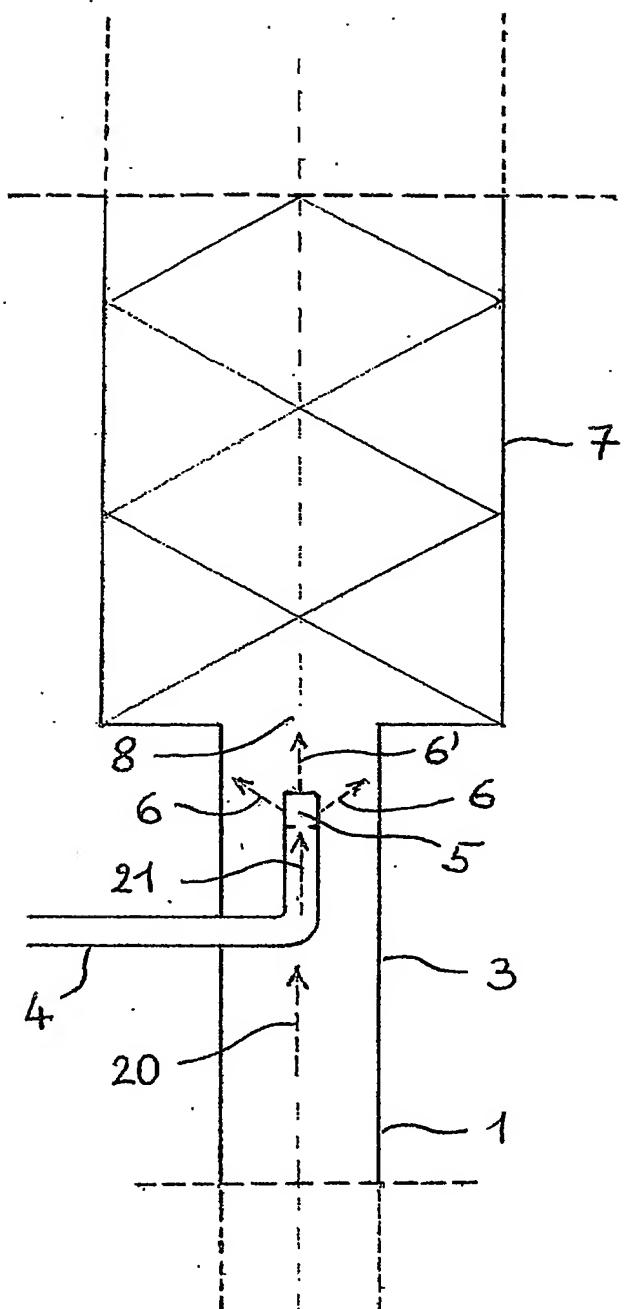


FIG. 3

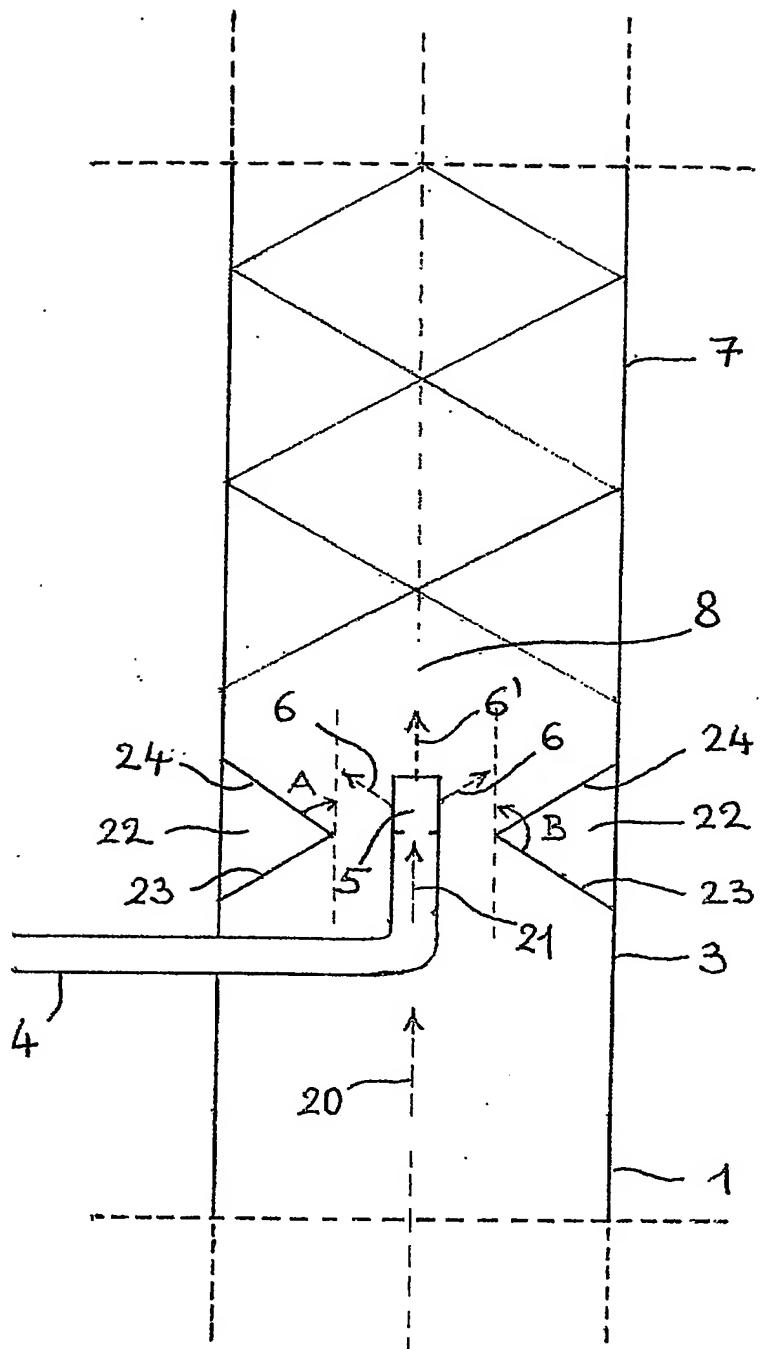


FIG. 4

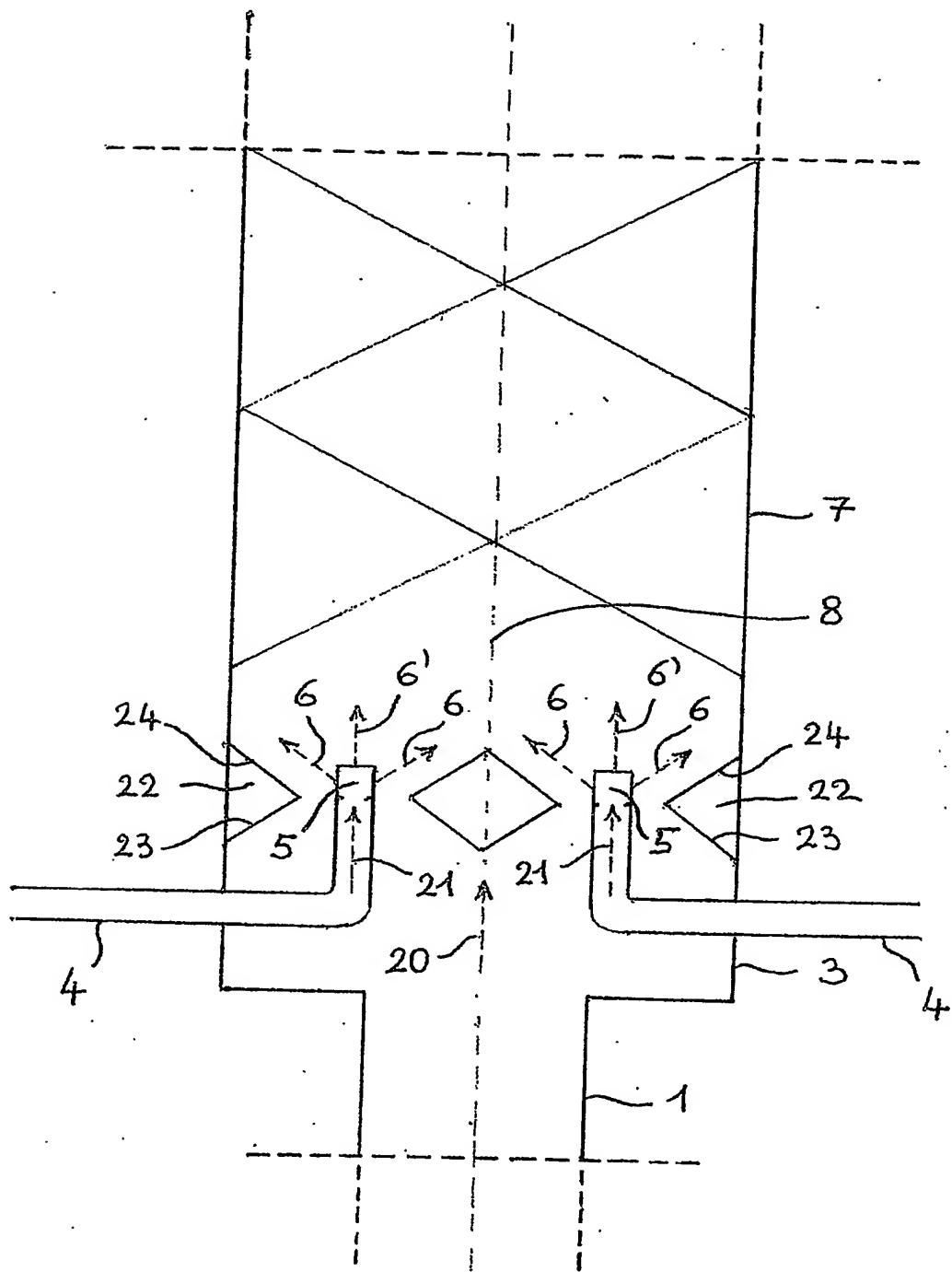
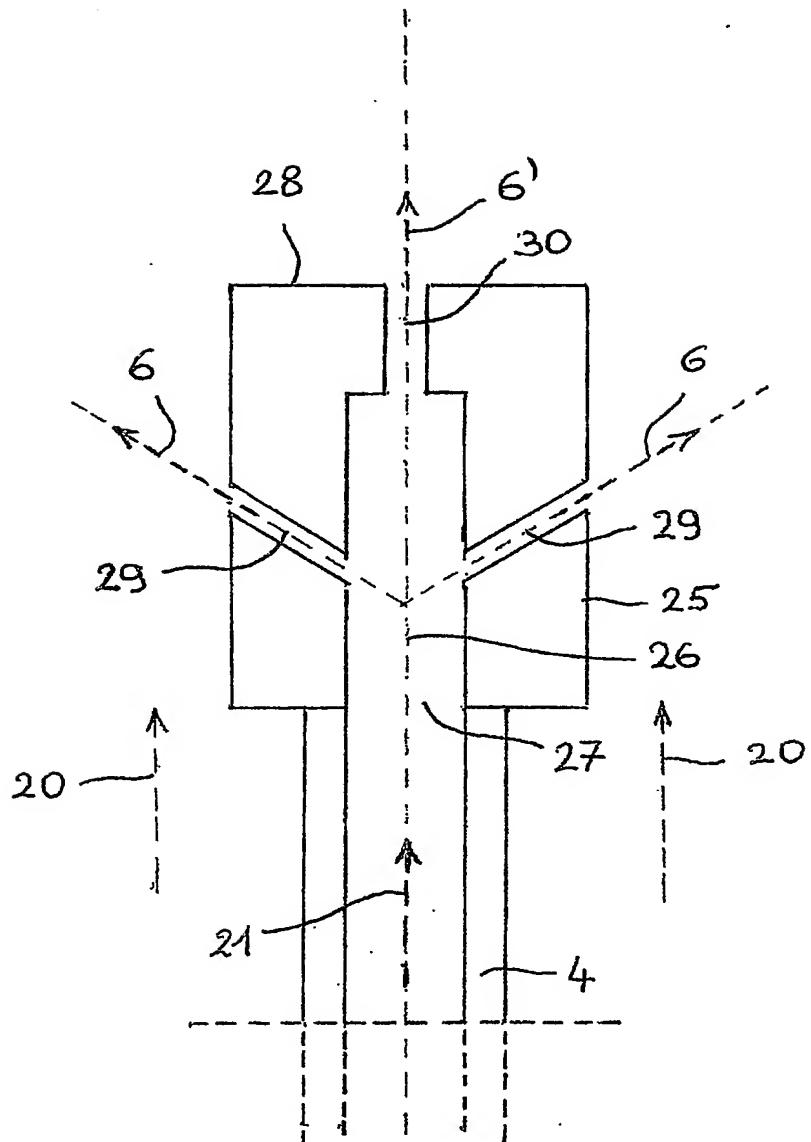


FIG. 5



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BPCL 9903 / BW 19	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL			
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCECE ET APPAREILLAGE POUR DEGAZER UN POLYMERÉ.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
BP Chemicals Limited			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» Si il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		GALEWSKI	
Prénoms		Jean-Marc	
Adresse	Rue	52, rue des Normands	
	Code postal et ville	62290	Noeux-les-Mines
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		VILLE	
Prénoms		Nathalie	
Adresse	Rue	66, rue des Stations	
	Code postal et ville	59800	Lille
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) LASSALLE P.D. - Mandataire 